

### A11.1 O PAPEL DA TEORIA ESPECIAL DA RELATIVIDADE NA FÍSICA ATÔMICA E NUCLEAR

A segunda grande teoria da Física do século XX, indispensável ao desenvolvimento da Física atômica e nuclear, é a Teoria da Relatividade proposta por Albert Einstein em 1905.

#### A11.1.1 Fracasso da Física clássica para descrever os fenômenos atômicos

Em 1913, já se sabia que o átomo consistia de um núcleo carregado positivamente com raio de cerca de  $10^{-12}$  cm, rodeado por elétrons distribuídos em um volume de aproximadamente  $10^{-8}$  cm de raio. A carga é  $Z$ , e sendo  $Z$  um inteiro positivo e “ $e$ ” a grandeza da carga eletrônica. O número de elétrons também é  $Z$ , e o átomo é eletricamente neutro sob condições normais. O número  $Z$  também é o número atômico, que representa a posição do elemento no sistema periódico. Os elementos estão ordenados de acordo com suas propriedades, de forma que estas estão diretamente relacionadas com a carga nuclear e o número de elétrons no átomo. Para descrever isso, um modelo mais detalhado seria necessário e deveria descrever como os elétrons estão dispostos no átomo.

Muitas tentativas foram feitas a fim de construir um modelo atômico teórico com base na Física clássica, isto é, com mecânica newtoniana, eletromagnetismo maxwelliano e termodinâmica, todavia, não foram capazes de explicar ou descrever os fenômenos atômicos.

Exemplo: consideremos um átomo com 2 cargas elementares positivas e 2 elétrons fora do núcleo. Os elétrons estão a uma distância  $a$  do núcleo e  $2a$  entre si. A força eletrostática repulsiva entre os elétrons é  $e^2/4a^2$ . Cada elétron seria atraído ao núcleo por uma força igual a  $2e^2/a^2$ , oito vezes maior que a força repulsiva. Os elétrons cairiam no núcleo. Conclusão: trata-se de um exemplo de que as cargas elétricas não podem estar em equilíbrio, em repouso, sob a ação somente das forças elétricas; o exemplo pode ser estendido a qualquer átomo.

Outro exemplo: considere o átomo de  $H$  que tem um elétron e um núcleo com carga positiva. Suponha que o elétron revolva em torno do núcleo em uma órbita de raio  $a$ , e que a velocidade do elétron é tal que a força atrativa entre o elétron e o núcleo é contrabalançada pela força centrífuga desenvolvida na translação circular da órbita. O sistema núcleo-elétron seria mecanicamente estável. O elétron, conforme a teoria eletromagnética, sujeito a uma constante aceleração na direção do núcleo, deve irradiar energia. A energia do sistema deve decrescer; o elétron deve descer gradualmente em direção ao núcleo, emitindo irradiação de frequência constantemente crescente e, por fim, cair no núcleo.

Essas previsões da Física clássica estão em desacordo com os fatos experimentais. Sabe-se que os átomos de H, por exemplo, se passar uma descarga elétrica através do gás, a luz resultante (irradiação) emitida pelo elemento é dispersa em um prisma, dando um espectro com linha característica de H, outra para o He, outra para Na etc. Isso não está de acordo com o exemplo acima. A teoria clássica também falha. Mesmo quando consideramos os raios X, também vemos que há desacordo.

Após muitas tentativas, tornou-se aparente que os fenômenos atômicos necessitavam de uma nova espécie de teoria física, que os descrevesse em conceitos não clássicos. A teoria quântica de Bohr da estrutura atômica (desenvolvida em artigos memoráveis escritos entre 1913 e 1915) foi a primeira tentativa bem-sucedida de atender a essas necessidades e, embora se descobrisse que, no fim, fosse insatisfatória, ela preparou o caminho para a teoria da mecânica quântica moderna e bem-sucedida.

A teoria de Bohr foi baseada na teoria quântica de Planck, de 1901, aplicada à luz por Einstein em 1905.

A teoria de Bohr situa-se nos fundamentos das ideias atuais sobre átomos e núcleos. Devemos inicialmente fornecer alguma compreensão das ideias básicas dessa teoria.

A teoria quântica realmente surgiu do fracasso da Física clássica em explicar alguns dos fatos experimentais da radiação térmica. Em particular, a Física clássica não pôde explicar a dependência da intensidade da energia irradiante emitida por uma cavidade<sup>1</sup> no comprimento de onda da radiação. Para explicar esse fenômeno, era necessário desenvolver uma teoria para a emissão de radiação com base em um conceito inteiramente oposto às ideias da Física clássica. O novo conceito, ou seja, o dos *quanta*, os corpúsculos discretos de energia, devem ser aplicados a todos os problemas envolvendo a emissão e absorção de radiação eletromagnética; esses também são problemas da Física atômica e nuclear, e a razão da importância da teoria quântica nesses campos.

As primeiras aplicações da teoria da relatividade encontradas na Física atômica e molecular dependem de duas ideias estreitamente relacionadas. Uma delas é a variação da massa de uma partícula com sua velocidade; a segunda é a da proporcionalidade entre massa e energia. Essa última relação, expressa pela equação  $E = mc^2$ , atingiu certo grau de notoriedade nos anos recentes, inclusive com proeminência na mídia impressa.

A equação massa-energia é utilizada com frequência na física nuclear, e o seu uso deve ser acompanhado pelo conhecimento da sua origem e significado. Um verdadeiro entendimento da relação somente pode vir com um cuidadoso estudo da teoria da relatividade; isso não impede que alguma familiaridade com as ideias envolvidas na equação massa-energia possam ser obtidas por uma breve discussão dos antecedentes de experiências e teorias que conduziram à relatividade. Essa discussão deve dissipar possíveis “auras mágicas” que envolvam a Teoria da relatividade, e mesmo suas aplicações mais simples devem nos permitir a utilização da massa e energia como quantidades intercambiáveis, sem nos sentirmos desconfortáveis.

---

<sup>1</sup> Sujeita a uma determinada temperatura. Cavidade denominada “corpo negro”, que não é muito feliz.

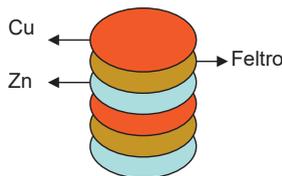
## A11.2 EVOLUÇÃO DAS IDEIAS

A hipótese de Planck da quantização da energia deu início à mecânica quântica. No entanto, é necessário afirmar que, com relação à eletricidade, Hermann von Helmholtz (1891-1894, prêmio Nobel em 1903), em palestra sobre as pesquisas de Faraday, afirmou que se aceitarmos a hipótese de que as substâncias elementares são compostas por átomos, não podemos deixar de concluir que também a eletricidade está dividida em porções elementares, as quais se comportam como átomos de eletricidade.

Todas as descobertas que, em geral, levam o nome de um único indivíduo, são o resultado do trabalho de muitas pessoas. Inclusive, das que construíram a história das descobertas praticamente no anonimato. A história da eletrólise é um bom exemplo disso. Vejamos seus antecedentes.

### A11.2.1 Pilha de Volta

Em 1800, Alessandro Volta inventou a pilha elétrica. É formada por um disco de  $Cu$  (cobre), sobre este um disco de feltro embebido em ácido sulfúrico diluído e após um disco de  $Zn$  (zinco), sobre este outro disco de feltro embebido em ácido sulfúrico diluído, depois outro disco de  $Cu$ , e assim sucessivamente, formando uma pilha, daí seu nome.



Sabemos que os metais são bons condutores. E quanto à água? Se fizermos passar uma corrente elétrica através de duas placas condutoras imersas na água, obtemos o seguinte resultado: se a água for pura (destilada), sua resistência é tão grande que pode ser considerada isolante. Se dissolvermos um ácido inorgânico, sal ou base na água, esta se torna condutora. Nesta condição, chamamos à solução formada de eletrólito.

Como o feltro da pilha está embebido em ácido sulfúrico, este se torna condutor.

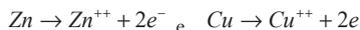
Na época, não se conheciam os fenômenos de ionização e dissociação eletrolítica que explicam os fenômenos apresentados, pois só se conheciam os resultados das experiências. As teorias só começaram a ser formuladas com Helmholtz em 1880 e, depois, com Svante Arrhenius, que as concluiu em 1887.

Muitos metais quando submersos em água liberam íons nessa água.

Assim, o  $Zn$  libera íons bivalentes positivos,  $Zn^{++}$ . Os dois elétrons de  $Zn$  ficam retidos na lâmina de  $Zn$ , que fica com excesso de elétrons.

Da mesma forma, o cobre ficará com excesso de elétrons e liberará, na solução de feltro, íons bivalentes  $Cu^{++}$ .

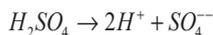
Equações químicas:



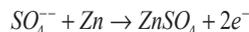
Porém, os metais não têm todos a mesma facilidade para soltar íons. O cobre solta menos que o Zn. Dessa forma, o Zn fica com mais elétrons que o cobre, o que provoca uma diferença de potencial entre ambos. Se conectarmos a extremidade de cobre da pilha com a extremidade de zinco, com um condutor, haverá a passagem de corrente de elétrons do Zn para o Cu.

Se os feltros forem embebidos com água, haverá um momento em que o excesso de elétrons no Zn deixará de existir e, nesse caso, a diferença de potencial entre os terminais de Zn e cobre se anulará, e a corrente no circuito deixará de existir.

Porém, como os feltros estão embebidos em uma solução de ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , em consequência, as moléculas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se dissociam na solução nos íons:  $\text{H}^+$  e  $\text{SO}_4^{--}$ , conforme a equação química:



O íon sulfato,  $\text{SO}_4^{--}$ , se dirige para o Zn, reagindo e formando sulfato de zinco segundo a equação:



Os elétrons ficam retidos no Zn, e o terminal do Zn os encaminha para o condutor. Essa reação química é a fonte de elétrons para o Zn, e é o que a pilha fornece para a corrente no circuito externo.

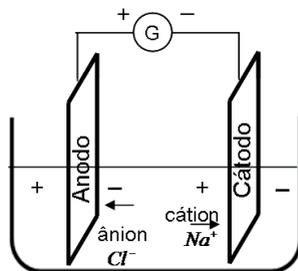
Os íons  $\text{H}^+$  se encaminham para o cobre, recebem elétrons e se transformam em moléculas de hidrogênio  $\text{H}_2$  na forma de gás, as quais se desprendem junto ao cobre. A equação química é:  $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ .

Agora podemos compreender o que significa a expressão “a pilha transforma energia química em energia elétrica”. A reação química libera dois elétrons para o condutor externo.

Depois de algum tempo, o Zn desaparece e a pilha deixa de funcionar, necessitando repor o Zn.

### A11.2.2 Eletrólise

Em 1833, Michael Faraday (1791-1867) iniciou suas pesquisas sobre o que ele denominou eletrólise, utilizando inicialmente uma pilha de Volta, semelhante à descrita anteriormente. Por eletrólise, entende-se a decomposição química por meio de uma corrente elétrica. A intenção não era gerar energia elétrica, mas sim, inverter o processo e decompor a substância dissolvida no eletrólito, para em vez de consumir o metal do eletrodo negativo, depositá-lo ou liberar  $\text{H}_2$  no eletrodo negativo, passando uma corrente elétrica no eletrólito.

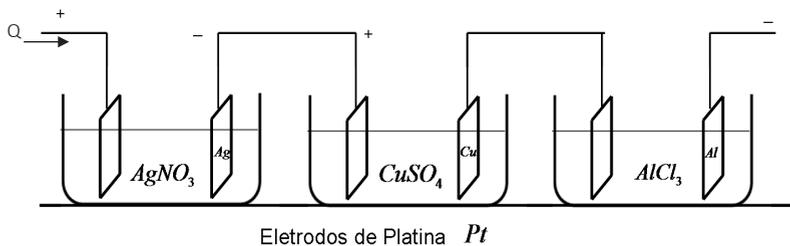


Ao fazer passar uma corrente elétrica pelo “eletrólito”, Faraday notou que os sais metálicos dissolvidos se dissociaram em íons, sendo cátion o positivo e ânion o negativo, os quais se dirigem, respectivamente, aos eletrodos cátodo e ânodo, sendo que os metais se depositam no eletrodo negativo, cátodo.

Se em vez de sais, usarmos ácidos, teremos desprendimento de  $H_2$  em vez de metal no cátodo.

Todos esses termos foram cunhados por Faraday, que deduziu duas leis que levam o seu nome.

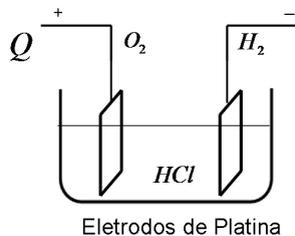
Para demonstrar as leis da eletrólise, consideremos as três soluções: nitrato de prata,  $AgNO_3$ , sulfato de cobre,  $CuSO_4$  e cloreto de alumínio,  $AlCl_3$ .



No caso do  $Al$ , trata-se do processo industrial utilizado para sua extração, utilizando como eletrólito o minério criolita,  $Na_3AlF_6$ , fundido dissolvido em óxido de alumínio,  $Al_2O_3$ .<sup>2</sup> Também se utiliza na purificação ou revestimento de (ou com) cobre, ouro, prata e platina.

É possível realizar a eletrólise da água, utilizando um eletrólito de ácido clorídrico,  $HCl$ , ou ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ .

<sup>2</sup> Obtido a partir da bauxita: óxido de alumínio hidratado,  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ .



Fazendo passar uma corrente elétrica  $i$  no tempo  $t$ , resulta a carga elétrica  $Q = it$ . Faraday notou que as massas de metal ou hidrogênio,  $H$ , eram depositadas ou dissipadas no eletrodo negativo (cátodo). As massas depositadas  $M_{Ag}$ ,  $M_{Cu}$ ,  $M_{Al}$  e  $M_H$  são proporcionais à carga que passa nas soluções  $Q$ . Essa é a expressão da 1ª lei de Faraday.

Ele também notou que as massas eram proporcionais aos equivalentes químicos  $a = \frac{A}{z}$ , sendo  $A$  a massa atômica do elemento e  $z$ , sua valência. É a 2ª lei de Faraday.

Então, teremos as seguintes proporções:

$$\frac{M_{Ag}}{107,88} = \frac{M_{Cu}}{31,785} = \frac{M_{Cl}}{35,46} = \frac{M_{Ox}}{8,00} = \frac{M_H}{1,008} = \frac{M}{a}$$

Por outro lado,  $\frac{M}{Q}$ .

Faraday deduziu a seguinte fórmula:  $M = \frac{aQ}{F} \implies F = \frac{aQ}{M}$  <sup>3</sup>

Sendo  $M_{Ox}$  a massa do oxigênio liberada no anodo.

$\therefore F = \frac{A}{z} \frac{Q}{M}$  É a expressão que engloba as duas leis de Faraday.

A constante  $F$ , chamada Faraday é  $F = 96485,309 \text{ coul}$  em 1986.

Sendo  $\text{coul} = \text{coulombs}$

<sup>3</sup> Recorde-se a regra de três composta: Carga                  Equival. Quim.    Massa Depos.

$$\begin{array}{l} Q_1 \rightarrow a_1 \rightarrow \\ Q_2 \rightarrow a_2 \rightarrow \end{array} \left. \begin{array}{l} M_1 \\ M_2 \end{array} \right\} \frac{Q_1 a_1}{M_1} = \frac{Q_2 a_2}{M_2} = F \text{ (constante de proporcionalidade)}$$

Se  $Q$  aumenta,  $M$  aumenta e se  $a$  aumenta,  $M$  aumenta também.

É interessante apresentar como Faraday deduziu a fórmula.

A quantidade de eletricidade necessária para liberar um equivalente químico de uma substância, digamos, 107,88 g de prata, 1,008 g de hidrogênio ou 35,46 g de cloro. Essa quantidade é o “Faraday” ( $F$ ).

Faraday inferiu dos resultados experimentais que a mesma quantidade de eletricidade está associada no processo da eletrólise com um átomo de cada um desses elementos. Ele pensou que essa carga estava associada ao átomo, ou, em alguns casos, a um grupo de átomos, isto é, os radicais com sua carga, negativa ou positiva, e os chamou de “íons”.

Os resultados de Faraday implicam que existe uma unidade elementar, ou átomo, de eletricidade. Essa ideia, entretanto, não parecia se ajustar a outros fenômenos, como a condução metálica, então Faraday e Maxwell hesitaram em aceitar a ideia da natureza atômica da eletricidade.

### A11.3 DA IMPORTÂNCIA DE ALGUÉM QUE ANDOU MEIO ESQUECIDO

George Johnstone Stoney (1826-1911) foi um físico, matemático e astrônomo irlandês. De um popular jornal de notícias, o *Daily Express*, em 6 de julho de 1911:

Na reunião de Belfast da “British Association”, em 1874, Stoney mostrou que o verdadeiro significado das leis de Faraday da eletrólise é que a eletricidade, como a matéria, consiste em última análise de partículas iguais indivisíveis ou átomos, e sugeriu o nome de “elétron” para esses átomos; nome esse universalmente usado, mas cujo fato marcante é que foi frequentemente assumido de ter sido exibido pela 1ª vez por Von Helmholtz, que deu praticamente a mesma explicação das leis da eletrólise alguns anos após em sua palestra sobre Faraday em 1881.

A constante de Avogadro,  $N_a$ , é definida como a quantidade de partículas constituintes, sejam átomos ou moléculas,  $N$ , em uma amostra para cada  $mol$  (molécula-grama ou átomo-grama), por meio da relação:  $N_a = \frac{N}{n}$ , sendo  $n$  o número de  $mol$ s da amostra. Atualmente, chamamos de constante, e não número, pois não se trata de um número puro. Hoje em dia, seu valor é:  $N_a = 6,02214179(30) \times 10^{23} mol^{-1}$  (valor recomendado pela CODATA em 2006)<sup>4</sup> ou melhor, partículas por mol.

O valor da constante de Avogadro foi primeiro indicado por Johann Joseph Loschmidt (1821-1895), físico austríaco, que em 1865 estimou o diâmetro médio das moléculas do ar pelo método equivalente a calcular o número de partículas em um dado volume de gás. Este valor, a densidade numérica do número de partículas em um gás ideal, é agora chamado “constante de Loschmidt”, aproximadamente proporcional à de Avogadro.

As primeiras experiências sobre o ar resultaram em leis que hoje são adotadas como definidoras do gás perfeito. Da combinação da lei de Boyle-Mariotte:  $pV = cte_1$ , com a lei de Gay-Lussac:  $\frac{T}{V} = cte_2$ , resulta a equação de estado de um gás perfeito:  $pV = nRT$ .

---

<sup>4</sup> Ver explicação a diante.

Retomando a definição da constante de Avogadro:  $N_a = N/n$

Portanto:  $n = N/N_a$ , a quantidade de *mol*s é igual à quantidade de átomos ou moléculas dividida pela constante de Avogadro  $N_a$ .

Pela definição da constante de Loschmidt  $n_0$ , temos:  $n_0 = N/V$ , quantidade de átomos ou moléculas por unidade do volume ocupado pelas mesmas,  $V$ .

Portanto:  $V = N/n_0$ .

Introduzindo as duas relações na equação de estado dos gases perfeitos:

$p_0 N/n_0 = \left( N/N_a \right) RT_0 \implies n_0 = \frac{p_0 N_a}{RT_0} (1)$ , em que  $p_0$  e  $T_0$  são pressão e temperatura absoluta, em condições normais, *CNTP*,  $p_0 = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$ ,  $T_0 = 273^\circ \text{ K} = t_0 + 273$   $T_0 = 0^\circ \text{ C}$ , valor recomendado pela CODATA<sup>(5)</sup> em 2006:  $2,6867774(47) \times 10^{25}$  por  $\text{m}^3$  a  $0^\circ \text{ C}$  e  $1 \text{ atm}$ .

Loschmidt foi o primeiro a estimar o tamanho das moléculas, em 1865.

Observação: valor da constante de Avogadro, quantidade de moléculas ou átomos por *mol*, não depende das condições *CNTP*, porém, a constante de Loschmidt, quantidade de moléculas ou átomos por unidade de volume, depende das *CNTP*, isto é, para  $0^\circ \text{ C}$  e  $760 \text{ mmHg}$ .

Chamamos à relação:  $k_B = \frac{R}{N_a}$ , de constante de Boltzmann.

Como a constante do gás perfeito  $R$  é definida com as unidades:  $\text{J}/(\text{mol}^\circ \text{ K})$  e  $N_a$ , com as unidades átomos ou moléculas por *mol*.

Resulta para a constante de Boltzmann:

$$k_B = \frac{\text{J}/\text{mol}^\circ \text{ K}}{\text{molec}_{\text{ou at}}/\text{mol}} \implies \text{J}/^\circ \text{ K} \text{ ou } \text{erg}/^\circ \text{ C} \text{ (sistema cgs)}$$

Introduzindo a constante de Boltzmann na expressão da constante de Loschmidt:  $n_0 = \frac{p_0}{k_B T_0}$

---

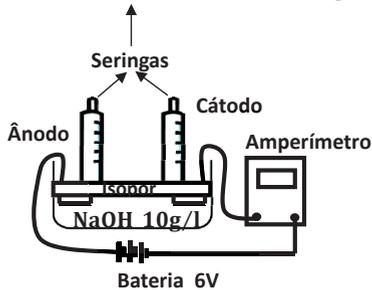
<sup>5</sup> CODATA: Committee on Data for Science and Technology.

### A11.4 DESMISTIFICANDO A CONSTANTE DE AVOGADRO

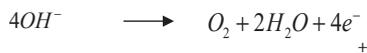
A maioria das publicações falha em fornecer aos alunos uma ideia real de como é feita a determinação da constante, com frequência passando a ideia de que se trata de um número mágico que surge ninguém se sabe de onde. Como exceção temos: unidades modulares de química de Ambrogi-Versolato, que apresenta uma descrição rápida da forma de calcular a constante, determinando-se a carga que passa por um circuito no qual é depositado uma quantidade de sódio metálico em um dos eletrodos. Porém, por exigir tratamento cuidadoso, não é de fácil realização para uma turma de ensino médio.

Para essa finalidade, relataremos uma experiência simples, a eletrólise da água, que pode ser realizada com materiais de fácil obtenção: eletrodos de fio de cobre  $\phi 2,5mm$ , seringas de injeção  $5ml$ , isopor para suporte das seringas, solução  $NaOH\ 10g/l$ , bateria de  $6V$ , recipiente de plástico (fundo de garrafa de refrigerante de  $2l$ ), cronômetro ou relógio marcando segundos, amperímetro 0 a  $250mA$  e fios de ligação.

(Fechadas nas extremidades com silicone ou parafina.)



Reações:



Exemplo de cálculo:  $pV = n_{H_2} RT$

$$n_{H_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{663mmHg \times \frac{101325Pa}{760mmHg} \times 5,0ml \times \frac{1l}{1000ml} \times \frac{1m^3}{1000l}}{8,3145J/mol \times 300^0K}$$

$$n_{H_2} = 1,77 \times 10^{-4} molPa m^3/J = 1,77 \times 10^{-4} molH_2 \text{ quantidade de moléculas } H_2 \text{ por } mol$$

$$n_{e^-} = 1,77 \times 10^{-4} \text{ mol } H_2 \times \frac{2 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol } H_2} = 3,54 \times 10^{-4} \text{ mols } e^-, \text{ quantidade de } e^- \text{ por mol}$$

$$Q = i \times t = 0,070 A \times 501 s \times \frac{1 \text{ coul}}{1 A s} = 35,07 \text{ coul}, \text{ carga que passa no circuito}$$

$$N_e = \frac{Q}{e} = 35,1 \text{ coul} \times \frac{1 e^-}{1,6 \times 10^{-19} \text{ coul}} = 21,92 \times 10^{19} e^-, \text{ quantidade de elétrons}$$

$$e = 1,6 \times 10^{-19} C, \text{ carga de um elétron.}$$

$$N_e = N_A \times n_{e^-} \implies N_A = \frac{N_e}{n_{e^-}} = \frac{21,9 \times 10^{19} e^-}{3,54 \times 10^{-4} \text{ mols } e^-} \implies N_A = 6,2 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Nº de Avogadro<sup>6</sup>

Sendo:  $R = 8,3145 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ , temperatura em  $^{\circ}K$ , corrente em  $A$ , tempo em  $s$ , pressão em  $Pa$ , volume em  $m^3$  e carga de elétron em Coulombs  $\therefore N_A = \frac{RTit}{2pVe} \text{ mol}^{-1}$

Resultados obtidos em duas turmas de escolas de nível médio: média e desvio padrão:  $6,6 \pm 0,3 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  e  $5,9 \pm 0,9 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Referência: G. de S. Mól, G. A. L. Ferreira, R.R. da Silva e H. F. Laranja.

O método mais antigo para medir a constante de Avogadro foi baseada na coulometria. Mede-se a constante de Faraday  $F = 96485 \text{ coul}$ , que é a carga transportada por um mol de elétrons, e divide-se pela carga elementar do elétron,  $e$ , para obter a constante de Avogadro:

$$N_A = \frac{F}{e} = \frac{96485,304 \text{ coul/mol}}{1,60217738 \times 10^{-19} \text{ coul}} = 6,022136201 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Explicação:

Calcula-se a quantidade de moléculas de  $H_2$  por molécula-grama, mol,  $n_{H_2}$ , com a fórmula dos gases perfeitos:  $n_{H_2} = \frac{pV}{RT}$ , conhecendo a pressão atmosférica  $p = 663 \text{ mmHg}$  e o volume da seringa no cátodo,  $V = 5 \text{ mL}$ .

<sup>6</sup> Valor recomendado pela CODATA (Committee on data for Science and Technology) 2014:  $N_A = 6,022140857(074) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , os algarismos entre parênteses significam: + sobre  $\pm$  0,000000074.

Erro cometido:  $\frac{6,2}{6,022} = 1,0296 \implies$  erro de  $\approx 3\%$ .

Calcula-se a quantidade de elétrons por mol,  $n_{e^-}$ , sabendo-se que 1 molécula de  $H_2$  contém 2 elétrons.

Calcula-se a carga que passa pela solução,  $Q$ , medindo-se a corrente  $i = 0,07A$ , no amperímetro, durante o tempo  $t = 501$  s.

Calcula-se a quantidade de elétrons contidos na carga  $Q$ ,  $N_e = Q/e$ , sabendo-se que a carga de um elétron é:  $e = 1,6 \times 10^{-19}C$  (Coulomb).

Sabendo-se que o número de elétrons em 1 mol é  $N_e = N_A \times n_{e^-}$  calcula-se a constante de Avogadro:  $N_A = N_e/n_{e^-}$ .

## A11.5 SOBRE A CONSTANTE DE LOSCHMIDT

Loschmidt não chegou a calcular o valor de sua constante em 1865, na publicação *Zur Grösse der Luftmoleküle*, com relação ao tamanho das moléculas do ar. Porém, é uma simples questão lógica dos resultados publicados, como James Clerk Maxwell mostrou em uma palestra em público realizada oito anos mais tarde: *Molecules*, na publicação *Nature* 8.

### A11.5.1 Observações pertinentes

Recapitulando: em 1811, Amedeo Avogadro enunciou, “*Volumi equali di gas nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione contengono lo stesso numero di molecole*”, isto é, volumes iguais de gases nas mesmas condições de temperatura e pressão contém o mesmo número de moléculas.

John Dalton, em 1803, conceitua que o elemento mais leve, o hidrogênio, serve como unidade para os outros elementos, e imaginou que os átomos se prendem para formar moléculas.

Avogadro declarou, em seu artigo de 1811, “*Essay on Determining the Relative Masses of the Elementary Molecules of Bodies*” (*Journal de Physique*, 73, 58-76), que a menor partícula de um gás não é necessariamente um único átomo, mas uma combinação de vários átomos unidos por forças atrativas a fim de formar uma única molécula.

Ohm estabeleceu, em 1827, a lei que leva seu nome. Ele assemelhava a corrente elétrica ao movimento de um líquido em canalizações, comparando a diferença de potencial à diferença de nível. A lei de Ohm postula que, para o mesmo trecho do condutor, mantido à temperatura constante, a relação entre a diferença de potencial entre os extremos e a intensidade da corrente é constante e igual à resistência.

Pouco tempo depois de se descobrir a corrente elétrica, alguns físicos observaram que certas soluções são condutoras. Somente depois dos trabalhos de vários pesquisadores, Faraday, em 1833, postulou as leis que levam seu nome.

A equação que sintetiza essas leis é:  $M = \frac{1}{F} aQ$  em que a massa  $M$  depositada em um dos eletrodos é proporcional à carga  $Q$ , que passa pela solução (1ª lei), e essa massa  $M$  também é proporcional ao equivalente químico do elemento depositado,  $a$ , sendo  $a = \frac{A}{z}$ ,  $A$ , massa atômica e  $z$ , valência do elemento.

Assim, vemos que, apesar de Faraday saber sobre a dissociação da molécula dissolvida no eletrólito em íons que se depositam ou se desprendem em cada eletrodo, ele desconhecia a existência do elétron, cuja conceituação por Stoney só seria sugerida em 1874 e, portanto, não poderia utilizar a simples fórmula  $F = Ne$ . O  $e$  é a carga do elétron, e  $F$  é a constante de Faraday, que ele mesmo havia obtido, por *mol* de substância:  $F = 96 \cdot 520 \text{ coul} / \text{mol g}$  e  $N$ , a constante de Avogadro, que só seria conceituada por Perrin em 1909, cujo valor ele obteve por intermédio de experiências com movimento browniano de partículas de resina em suspensão em um líquido com a fórmula:  $n = n_0 \exp\left[-\frac{N_0}{RT}V(\rho - \rho')gh\right]$  (1)<sup>7</sup> em que  $\rho'$  é a densidade do líquido,  $\rho$  a densidade das partículas e  $V$  o volume de uma partícula,  $h$  altura do líquido e  $g$  a gravitação.

$N = 6,0 \times 10^{23} \text{ part/mol}$ , valor hoje admitido:

$N = 6,02214179(30) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  (recomendações International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC de 1966)

Apesar de Loschmidt ter tentado obter em 1865 o valor de  $\text{molec}/\text{unidade de volume}$  que Maxwell justificou 8 anos após por uma palestra sobre Faraday, ambos se baseando na teoria dos gases, os valores obtidos não tiveram a mesma precisão obtida por Perrin.

Valores obtidos:

Por Loschmidt, estimado para ar,  $n = 1,81 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$

Por Maxwell,  $n = 1,9 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$

Valor recomendado pela CODATA em 2006:  $n = 2,6867774(47) \times 10^{25} / \text{m}^3$  (2) de partículas (átomos ou moléculas) de um gás ideal a  $0^\circ \text{C}$  e  $1 \text{ atm}$ .

Sabia-se que no eletrólito havia correntes de íons, os positivos dirigindo-se para o eletrodo negativo e os íons negativos, dirigindo-se para o eletrodo positivo. Ao unir-se os eletrodos positivos e negativos com um condutor metálico, haverá passagem de corrente elétrica pelo condutor.<sup>8</sup> Pensava-se que a corrente fosse constituída de partículas positivas, pois ainda não se conheciam os elétrons, que são negativos. Por isso, pensava-se que a corrente fosse na direção contrária ao que hoje sabemos ser a corrente de elétrons (as partículas negativas).

Não resta dúvida de que o método mais preciso é o da eletrólise. A teoria cinética dos gases foi utilizada pela falta de conhecimento da eletrólise. O método do movimento browniano fornece uma melhor precisão que o da teoria cinética dos gases, porém, não tão satisfatório como o da eletrólise. O movimento browniano, como declarou Einstein em seu artigo, serviu para comprovar a existência efetiva

<sup>7</sup> Variação do número de partículas por unidade de volume com a altura  $h$  (*molec/unvol*).

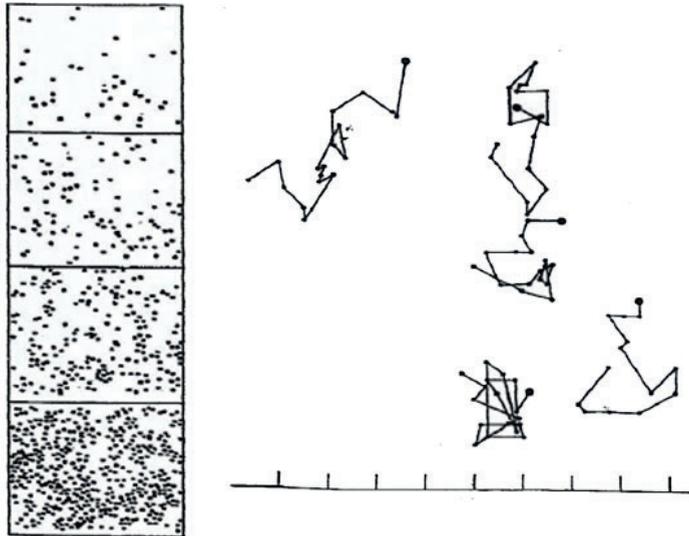
<sup>8</sup> Fora do eletrólito.

das moléculas e, em consequência, dos átomos, cujos movimentos provocam, por transmissão da energia cinética, o movimento das partículas na suspensão.

A teoria do movimento browniano foi publicada na mesma edição nos “Annalen der Physik” que continha seu famoso artigo sobre a teoria da relatividade restrita e seu trabalho sobre o efeito fotoelétrico, pelo qual recebeu o prêmio Nobel em 1921.

A hipótese básica de Einstein era que as partículas suspensas em um líquido ou gás participam do movimento térmico do meio, e que em média a energia cinética de translação de cada partícula é de  $(3/2)kT$ , de acordo com o princípio da equipartição da energia. Por esse ponto de vista, o movimento browniano resulta do impacto das moléculas do fluido com as partículas suspensas, que adquirem a mesma energia cinética que as moléculas.

O movimento browniano proporciona uma importante verificação experimental das hipóteses da teoria cinética, com isso, então, podemos obter o número de Avogrado.



Em 1909, Perrin realizou uma experiência com resina em suspensão em um recipiente. Inicialmente, a distribuição das partículas é uniforme, mas, depois, a distribuição se torna uma espécie de atmosfera em miniatura, isto é, mais denso embaixo, e essa densidade diminuindo com a altura.

A força por unidade de área, entre os níveis  $z$  e  $z + dz$  é  $nmgdz$ <sup>9</sup>, que deve ser igual à diferença de pressão entre  $z$  e  $z + dz$ :  $nmgdz = -dp$  (3)

<sup>9</sup> Em que  $m$  é a massa de uma molécula. Recorde-se  $\frac{[F]}{[L^3]} \times [L] = \frac{[F]}{[L^2]}$  = pressão, e ainda:  $n$  é o número de moléculas por unidade de volume  $V$  e peso =  $F = mg$ .

O sinal negativo indica decréscimo de  $p$  com aumento de  $z$ .

Isso é justamente a constante de Loschmidt, vista na Equação 2 das Observações pertinentes, como também na Equação 1 em Da importância de alguém que andou meio esquecido, em que deduzimos a equação:  $n = \frac{pN_0}{RT}$ , que concorda com a teoria cinética dos gases, no sentido de  $n$  ser proporcional a  $p$ . Onde:  $n$  é o número de moléculas ou átomos por unidade de volume.

Obviamente, visualizar moléculas é impossível, mas é possível observar moléculas grama, ou seus múltiplos, quando nos referirmos à Equação 4 desta Seção, número de mols:

$$\mu = nV/N_0, \text{ porque } V \text{ e } N_0 \text{ são constantes, logo } \mu \text{ será apenas função de } n.$$

Como vimos, a constante de Avogadro tem uma importância fundamental por unir o mundo microscópico ao macroscópico.

Como  $pV = \mu RT$ ,  $\mu$ , número de mols:  $\mu = nV/N_0$  (4),  $N_0 = R/k$   $k = \text{constante de Boltzmann}$ , obtemos:  $p = nkT$  (5), combinando 3 e 5: (\*)

Resulta em:  $\frac{dp}{p} = \frac{dn}{n} = -\frac{mg}{kT} dz$ , como a temperatura é constante, integrando, temos:  $n = n_0 e^{-mgz/kT} \Rightarrow \ell n(n/n_0) = -mgz/kT$ .

A massa  $m = (\rho - \rho')V$ ,  $\rho Vg$  é o peso da partícula e  $\rho'Vg$  é o empuxo para cima devido ao volume do fluido deslocado pela partícula (Princípio de Arquimedes), em que  $\rho$ , densidade das partículas,  $\rho'$ , densidade do líquido, fazemos  $z = h$  e  $n_0$ , número de partículas no fundo, quando  $z = 0$ , e lembrando que  $k = \frac{N_0}{R}$ , teremos:  $n = n_0 \exp \left[ -\frac{N_0}{RT} V(\rho - \rho')gh \right]$  que é a fórmula de Perrin da Equação 1.

Explicitando  $N_0$ :

$\ell n(n/n_0) = -V(\rho - \rho')gh \frac{N_0}{RT} \Rightarrow N_0 = -RT \ell n(n/n_0)/V(\rho - \rho')gh$ , que é o número de Avogadro. A contagem das partículas é feita por unidade de área da figura vista ao microscópio. Utilizou-se de um microscópio munido de câmara cinematográfica, registrando 20 imagens por segundo.

$$\begin{aligned} (*) pV &= \left(\frac{nV}{N_0}\right)RT \Rightarrow p = nRT \frac{k}{R} \Rightarrow p = nkT \\ n &= \frac{pN_0}{RT} = \frac{p}{kT} \Rightarrow p = nkT \Rightarrow dp = kTdn \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{dn}{n} \\ nmgdz &= -dp = -kTdn \Rightarrow \frac{dn}{n} = -\frac{mg}{kT} dz \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{dn}{n} = -\frac{mg}{kT} dz \\ \text{Integrando: } \int_{n_0}^n \frac{dn}{n} &= \ell n \frac{n}{n_0} = -\frac{mg}{kT} \int_0^h dz \Rightarrow \ell n \frac{n}{n_0} = -\frac{mg}{kT} (h - 0) \\ \therefore \frac{n}{n_0} &= e^{-mg h / (kT)} \Rightarrow n = n_0 e^{-mg h / (kT)} \\ m &= (\rho - \rho')V \quad k = R/N_0 \end{aligned}$$